

Міністерство освіти і науки України  
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна  
Фізичний факультет  
Кафедра фізики кристалів

«Допущено до захисту»

Оцінка « \_\_\_\_\_ »

В.о. зав. кафедри фізики кристалів:  
академік НАН України,  
д-р т. наук, проф.  
Гриньов Б. В. \_\_\_\_\_  
14 червня 2024 р.

Голова ЕК:  
член-кореспондент НАН України,  
д-р фіз.-мат. наук,  
Сорокін О. В. \_\_\_\_\_  
21 червня 2024 р.

Гузь Владислав Олегович

**Вплив середовища на оптичні властивості перовскітних нанокристалів**

Кваліфікаційна робота на здобуття  
освітнього ступеня «Бакалавр»  
спеціальність 104 Фізика та астрономія освітньо-  
професійна програма «фізика»

Науковий керівник – професор кафедри фізики  
кристалів, доктор фіз.-мат. наук Бойко Ю. І.

Консультант – заступник директора Інституту  
сцинтиляційних матеріалів НАН України, чл.-кор.  
НАН України, доктор фіз.-мат. наук Сорокін О. В.

Рецензент – зав. лабораторії наноструктурних  
органічних матеріалів Інституту сцинтиляційних  
матеріалів НАН України, доктор фіз.-мат. наук  
Семінько В. В.

Харків 2024

## АНОТАЦІЯ

Гузь В. О. Вплив середовища на оптичні властивості перовскітних нанокристалів. – Рукопис.

Дипломна робота на здобуття освітньо-кваліфікаційного рівня «Бакалавр» за спеціальністю 104 Фізика та астрономія. – Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2024. – 34 с. – Іл. 15.

Нанокристали мають відмінні від об'ємних кристалів оптичні та електронні властивості, які пов'язані з тим, що при навіть невеликих температурах з'являються дуже ефективні екситонні властивості: наночастинки дуже добре поглинають та випромінюють, що можна корегувати змінюючи розмір наночастинки. Дослідження оптичних властивостей перовскітних нанокристалів, а також дослідження впливу середовища на зміну оптичних властивостей перовскітних нанокристалів – є актуальною задачею сучасної науки.

У процесі дослідження впливу полімерного середовища на оптичні властивості перовскітних нанокристалів різного складу було проаналізовано люмінесцентні характеристики нанокристалів  $\text{CsPbCl}_3$ ,  $\text{CsPbBrCl}_2$ ,  $\text{CsPbBr}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CsPbBr}_3$ , синтезованих новим методом із використанням ДМСО і введених до полістирольних та полметилметакрилатних матриць. Було показано, що склад полімерної матриці впливає на положення максимуму та ширину смуги люмінесценції нанокристалів. Було встановлено, що хлоридні та змішані нанокристали можуть виявляти неоднорідний склад та складну природу центрів люмінесценції в обох типах полімерних матриць, що використалися у дослідженні. З точки зору отримання матеріалу з найбільшою люмінесценцією та коротшим часом життя, найперспективнішими для подальших досліджень визначено нанокристали складу  $\text{CsPbBr}_2\text{Cl}$ , введені до поліметилметакрилатної матриці.

Ключові слова: перовскіт, нанокристал, люмінесценція, екситон, полімер.

## ABSTRACT

Huz V. O. Effect of environment on optical properties of perovskite nanocrystals. - Manuscript. Thesis for obtaining the educational and qualification level "Bachelor" in specialty 104 Physics and Astronomy. – Kharkiv: KhNU named after V. N. Karazin, 2024. – 34 p. - Fig. 15.

Nanocrystals exhibit unique optical and electronic properties that differ from those of bulk crystals. At low temperatures, they demonstrate highly effective excitonic properties: nanoparticles absorb and emit very well, which can be adjusted by changing the size of the nanoparticle. Although perovskite nanocrystals are slightly larger than conventional quantum dots, they also exhibit active excitonic behavior, leading to significant luminescence. The study of the optical properties of perovskite nanocrystals, and the influence of their environment on these properties, is a crucial task in contemporary science. This research aims to identify perovskite nanocrystals with superior luminescent properties and greater stability than other nanocrystals.

In studying the influence of polymer media on the optical properties of perovskite nanocrystals of various compositions, we analyzed the luminescent characteristics of CsPbCl<sub>3</sub>, CsPbBrCl<sub>2</sub>, CsPbBr<sub>2</sub>Cl, and CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals synthesized using DMSO and embedded in polystyrene and polymethyl-methacrylate matrices. The study demonstrated that the polymer matrix composition affects the position and width of the nanocrystals' luminescence band. It was found that chloride and mixed nanocrystals exhibit a heterogeneous composition and complex luminescence centers in both types of polymer matrices. Among the studied samples, CsPbBr<sub>2</sub>Cl nanocrystals in the polymethyl-methacrylate matrix showed the greatest luminescence and the shortest lifetime, making them the most promising for further research.

Keywords: perovskite, nanocrystal, luminescence, exciton, polymer.

Зміст

ВСТУП .....	5
1. ПЕРОВСКІТНІ НАНОКРИСТАЛИ ТА НАПРЯМКИ ЇХ ВИКОРИСТАННЯ...	7
1.1. Структура перовскітів та перовскітних нанокристалів.....	7
1.2. Методи синтезу перовскітних нанокристалів .....	8
1.3. Оптичні та електричні властивості .....	10
1.4. Можливості сцинтиляційних використань нанокристалів .....	17
2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЕРОВСКІТНИХ НАНОКРИСТАЛІВ.....	20
3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ, ЇХ АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ.....	22
ВИСНОВКИ.....	31
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	32

## ВСТУП

Останнім часом спостерігається значний інтерес до властивостей перовскітних наноструктур, які пов'язані з розвитком сонячних батарей. Більш того, були отримані нанокристали, які демонструють дуже привабливі люмінесцентні властивості, які пов'язані з екситонним звуженням. Зокрема, це інтенсивна люмінесценція та малий час життя, які можуть змінюватися при зміні складу, а також розміру нанокристалів.

Нанокристали мають відмінні від об'ємних кристалів оптичні та електронні властивості, які пов'язані з тим, що при навіть невеликих температурах з'являються дуже ефективні екситонні властивості: наночастинки дуже добре поглинають та випромінюють, що можна корегувати змінюючи розмір наночастинки. Перовскітні нанокристали, хоч і мають трохи більший розмір від добре відомих квантових точок, але в них також активно проявляються екситони, через що у перовскітних нанокристалах відбувається активна люмінесценція. Дослідження оптичних властивостей перовскітних нанокристалів, а також дослідження впливу середовища на зміну оптичних властивостей перовскітних нанокристалів – є актуальною задачею сучасної науки. Ці знання дозволять виявити ті перовскітні нанокристали, які мають найкращі люмінесцентні властивості, а також є виявляють більшу стабільність у порівнянні з іншими нанокристаллами.

Ці нанокристали знаходять різне застосування. Вважається, що в них є "чисте" монохроматичне випромінювання, яке може бути створення в нових типах екранів. Також перспективним застосуванням їх є у якості сцинтиляційних детекторів. Перші роботи показали, що їх можна ефективно використовувати для детекції рентгенівського випромінювання. Для розвитку даного напрямку потрібно створити такі кристали, які будуть введенні до різного середовища, в

першу чергу саме до полімерних, та виявити в них найкращі люмінесцентні властивості, які будуть корисні для майбутніх розробок. В цьому і полягає актуальність даної роботи.

Таким чином, метою даної роботи було виявлення впливу полімерного середовища на люмінесцентні властивості перовскітних нанокристалів різного складу.

Для вирішення цієї мети треба було вирішити наступні завдання:

- 1) отримати перовскітні нанокристали різної структури;
- 2) ввести нанокристали до полімерних середовищ таких як полістирол та поліметилметакрилат;
- 3) дослідити їх люмінесцентні властивості.

# 1. ПЕРОВСКІТНІ НАНОКРИСТАЛИ ТА НАПРЯМКИ ЇХ ВИКОРИСТАННЯ

## 1.1. Структура перовскітів та перовскітних нанокристалів

Наприкінці XIX століття вперше було описані металогалогенні перовскіти, але лише в 1990-х роках вони почали привертати увагу наукових та інженерних кіл. [1-5]

Перовскіти – це білі напівпрозорі мінерали алмазного блиску класу оксидів, які мають будову як у титаната кальцію каркасної будови -  $\text{CaTiO}_3$ . Цей мінерал складається з  $\text{CaO}$  на 41,1% та  $\text{TiO}_2$  – 58,9%. Як правило,  $\text{Ca}$  заміщується рідкісноземельними елементами, а  $\text{Ti}$  –  $\text{Nb}$  і  $\text{Ta}$ , що призводить до різноманітних варіації перовскітних кристалів завдяки поєднання атомів різних матеріалів, більшість яких дуже розповсюджена на Землі. [2,3]

Об'ємні металогалогенні перовскіти відносяться до класу кристалічних сполук із загальною хімічною формулою  $\text{ABX}_3$ , де катіон «В» має шість найближчих аніонів «Х», тоді як катіон «А» знаходиться в порожнині, утвореній вісьмома октаедри  $\text{BX}_6$  зі спільними кутами. Ідеальна структура перовскіту, яка показана на рисунку 1.1, заснована на кубічній решітці. Загалом, всі перовскіти мають дану структуру і можуть мати різні хімічний склад та не значні викривлення з кубічного перовскіту до орторомбічної побудови. [6]

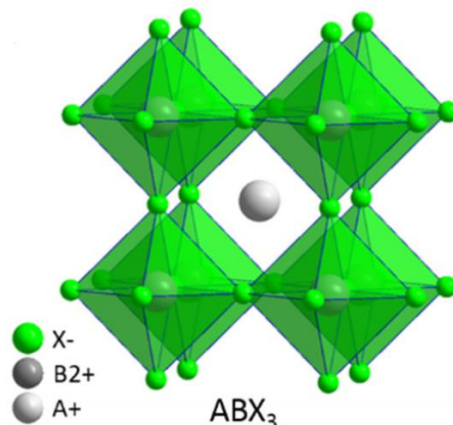


Рисунок 1.1. Ілюстрація кубічної кристалічної структури 3D перовскітів. Зображення взято зі статті за посиланням<sup>[6]</sup>.

Нещодавній успіх металогалогенних перовскітів у сонячних батареях спричинив активні дослідження, які були в основному зосереджені на створенні різних напівпровідників з їх використанням.

З 1980-х років синтетичні досягнення нанокристалів із визначеною формою, розміром і хімічним складом поверхні дозволили отримати нові оптоелектронні властивості для різноманітних застосувань, включаючи дисплеї, сонячні елементи, фотодетектори, джерел одиничних фотонів та флуоресцентні зображення.<sup>[4,5]</sup>

## 1.2. Методи синтезу перовскітних нанокристалів

Про синтез шаруватих металогалогенних перовскітів було відоме ще у 1990-х роках. Завдяки накопиченими знаннями про колоїдних нанокристалів за останні десятиліття відбувся значно швидкий розвиток синтезу перовскітних нанокристалів завдяки можливості синтезувати їх з високою якістю та контролем над формою, розміром і складом.<sup>[7,8]</sup>

При низьких температурах з перовскітів легко можна створити тонкі кристалічні плівки. Електрони в цих плівках є зв'язані зі своїми атомами, але як тільки сонячне світло подіє на плівку, тоді в результаті деякі електрони отримують додаткову енергію і переміщуються по кристалічній решітці елемента, поки не перейдуть до електроду, в наслідок чого створиться струм.<sup>[9]</sup>

Для того щоб підготувати високоякісні нанокристали металогалогенних перовскітів існує 2 підходи: «зверху вниз» або «знизу вгору». Стратегії «зверху вниз» включають фрагментацію та структурування макроскопічних твердих речовин або механічно, або хімічно, тоді як шляхи «знизу вгору» починаються з молекул і іонів і протікають через газо- або рідкофазні хімічні реакції. Завдяки безлічі експериментів було визначено, що серед усіх підходів «знизу вгору» рідкофазний є найкращим для виготовлення чітко визначених колоїдних нанокристалів металогалогенних перовскітів.<sup>[10]</sup>

Найбільш розробленими рідинно-фазових методів для синтезу колоїдних нанокристалів металогалогенних перовскітів є: hot-injection (HI) і метод повторного осадження за допомогою лігандів - групі атомів, яка пов'язана з одним або декількома центральними атомами металу в комплексній сполуці (LARP).<sup>[11]</sup>

Шлях HI вимагає високих температур та інертної атмосфери, що неминує збільшує вартість і може створювати тим самим проблеми для масового виробництва. Щоб подолати ці два потенційні обмеження, метод LARP може бути використаний як більш економічно ефективна альтернатива, оскільки він забезпечує утворення високоякісних нанокристалів перовскітів в атмосфері навколишнього середовища при кімнатній температурі. Метод hot-injection візуально продемонстровано на рисунку 1.2a, а метод повторного осадження за допомогою лігандів (ligand-assisted reprecipitation) зображено на рисунку 1.2b.<sup>[12]</sup>

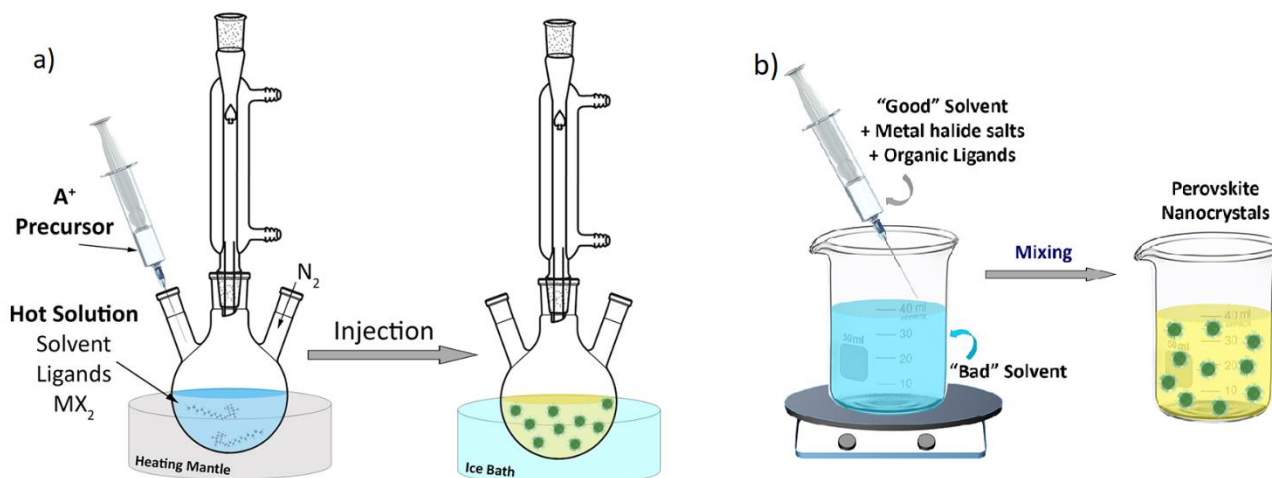


Рисунок 1.2. а) Схема методу НІ, який використовується для синтезу колоїдних нанокристалів металогалогенних перовскітів. б) Схема використання методу LARP для синтезу нанокристалів перовскітів. Зображення взято зі статті<sup>[12]</sup>.

### 1.3. Оптичні та електричні властивості

Оптичні властивості металогалогенні перовскітів легко можна регулювати у видимому спектрі світла, завдяки зміні складу галогенідів. Хоча об'ємні властивості МНР є значними, зменшення розміру кристалів до нанорозміру виявляє їх залежність оптичних та електронних властивостей від розміру кристалу.

Нанорозмірні кристали металогалогенних перовскітів демонструють ефекти квантового обмеження, які можна використовувати для налаштування оптичних властивостей. Таким чином перовскітні нанокристали мають перевагу перед об'ємними в тому, що при нанорозмірах відбувається в кристалах високі квантові виходи фотолюмінесценції, тобто випромінення люмінесцентних фотонів набагато більше у порівнянні з тим скільки було поглинуто. При додаванні домішок змінюється ширина забороненої зони, а це тісно пов'язано зі зміною довжин хвилі спектру випромінювання. [4, 6, 11, 13]

Результати досліджень багатьох вчених за останні десятиліття є доволі перспективними та відносяться не тільки до металовмісних галогенних перовскітів, а й для багатьох перовскітів.

Масивні металогалогенні перовскіти зазвичай демонструють слабкі квантові виходи фотолюмінесценції, що обмежує їх світловипромінювальні властивості. Однак ця властивість радикально змінюється при переході від об'ємних кристалів до нанокристалів, що підкреслює вплив розміру кристала та складу інтерфейсу на оптичні властивості перовскітів. [14]

Зокрема, було показано, що зменшення розміру кристала до нанорозміру призводить до значного покращення квантових виходів фотолюмінесценції. Коли з'явилося це відкриття, тоді почались значні зусилля на розробку колоїдних нанокристалів металогалогенних перовскітів. Вони виготовлялись з різних катіонів та аніонів композиції з покращеними оптичними властивостями щодо їх стабільності та здатності до налаштувань фотолюмінесценції та квантових виходів фотолюмінесценції. [15]

Оптичну заборонену зону та випромінювання фотолюмінесценції цих перовскітних нанокристалів легко можна регулювати у видимій області електромагнітного спектру шляхом зміни складу галоїдів. Таким чином перовскітні нанокристали на основі Br та I демонструють високі значення квантових виходів фотолюмінесценції близько одиниці за оптимізованих умов синтезу, тоді як на основі Cl демонструють нижчі значення квантових виходів фотолюмінесценції, що пояснюється галогенідними вакансіями, які діють як безрадіаційні пастки. [13. 15]

У металогалогенних перовскітів на основі свинця спін-орбітальний зв'язок є великим, оскільки свинець і йод є важкими елементами, і із-за цього спін-орбітальний зв'язок даних перовскітів має значний вплив на їхні оптичні та

електронні властивості. Спін-орбітальний зв'язок свідчить про швидкість частинки: чим більший зв'язок, тим більша швидкість частинки. [16]

Для того, щоб електрон зміг перейти зі зв'язаного стану у валентній зоні до зони провідності, йому потрібно отримати енергію, яка є величиною ширини забороненої зони. Спін-орбітальний зв'язок сильно впливає на ширину забороненої зони і в ситуації виключення зв'язку спричинить сильне зниження розрахунку забороненої зони в металогалогенних перовскітів. Оскільки у верхній частині валентної зони в металогалогенних перовскітів домінують р-орбіталі галоїдів, то з цього випливає, що характер р-типу спін-орбітального зв'язку сильно впливає на зону провідності, тоді як валентна зона залишається майже незмінною. [17]

Розглядаючи оптично заборонену зону маємо, що ширина забороненої зони збільшується у металогалогенних перовскітів на основі від I до Br та Cl. Це збільшення забороненої зони пояснюється зсувом валентної зони вниз. Було також виявлено, що розрахована ширина забороненої зони від початку поглинання відповідає квадратичній залежності від складу галогенідів. Спектри поглинання різко зростають на краю оптичної смуги, що відповідає прямій забороненій зоні з дозволеними переходами.

Детальніше про те як зміна складу впливає на зміну забороненої зони, як розрахована ширина забороненої зони від початку поглинання відповідає квадратичній залежності від складу галогенідів, як спектри поглинання зростають на краю оптичної смуги, що відповідає прямій забороненій зоні з дозволеними переходами від металогалогенних перовскітів на основі I до Br до Cl та як в металогалогенних перовскітів на основі Br–Cl квадратичним чином в залежно від складу Cl змінюється ширина забороненої зони продемонстровано на рисунку 1.3. [18]

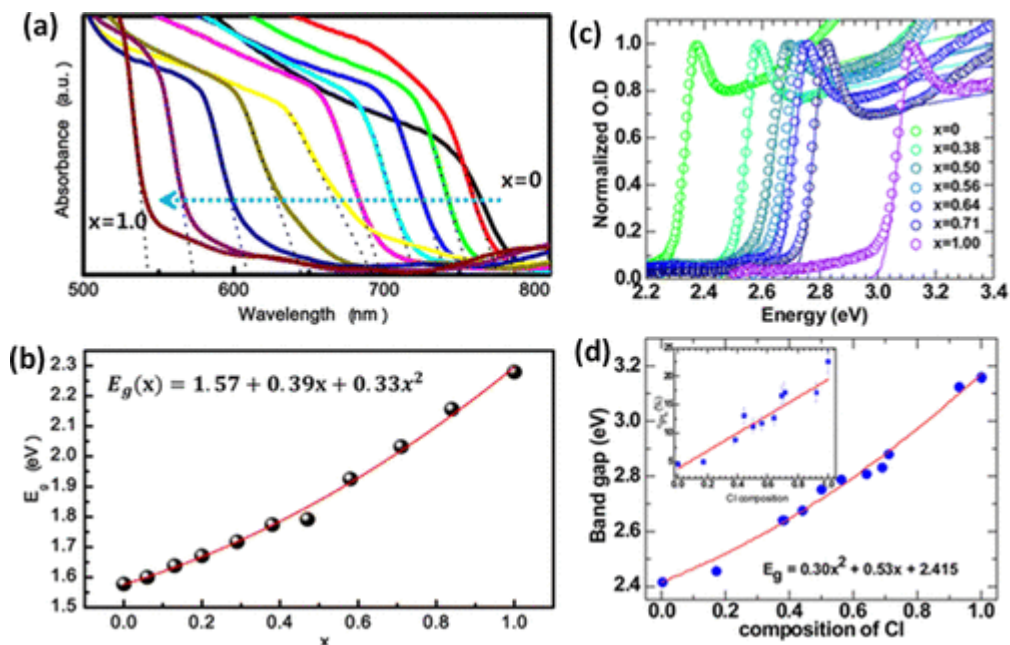


Рисунок 1.3. а) Спектри поглинання FTO/bl-TiO<sub>2</sub>/mp-TiO<sub>2</sub>/ MAPb(I<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>)<sub>3</sub>/Au, де ширина забороненої зони зміщується в бік нижчих довжин хвиль зі збільшенням заміщення Br. (b) Ширина забороненої зони, що залежить від складу, відповідає квадратичній залежності щодо концентрації Br (x). (c) Спектри поглинання об'ємних тонких плівок MAPb(Br<sub>1-x</sub>Cl<sub>x</sub>)<sub>3</sub>, де x змінюється від 0 (MAPbBr<sub>3</sub>) до 1 (у випадку MAPbCl<sub>3</sub>). Кружечки на графіку відповідають експериментальним даним, тоді як суцільні лінії – змодельовані спектри поглинання за допомогою моделі Зоммерфельда, враховуючи збільшення коефіцієнта поглинання з урахуванням кулонівського поля екситона. (d) Квадратична поведінка забороненої зони зі складом Cl у випадку тонких плівок MAPb(Br<sub>1-x</sub>Cl<sub>x</sub>)<sub>3</sub>. Зображення взято за посиланням<sup>[18]</sup>.

Енергія зв'язку екситона є одним із найважливіших параметрів для оптоелектронного матеріалу, оскільки енергія зв'язку екситона впливає на те, скільки світла поглинається матеріалом, впливає на люмінесценцію матеріалу (з більшою енергією зв'язку екситона матеріал випромінюють світло з більшою

енергією), впливає на провідність матеріалу (з більшою енергією зв'язку екситона, як правило, матеріал має меншу провідність) і не тільки. <sup>[14]</sup>

Останнім часом багато досліджень було зосереджено на визначенні енергії зв'язку екситонів в об'ємному свинцево-галоїдному перовскіті, зокрема в  $\text{MAPbI}_3$  (МА = метиламоній), оскільки цей матеріал демонструє дуже цікаві фотоелектричні властивості. Загалом, було стверджено, що енергія зв'язку екситонів у свинцево-галоїдному перовскіті досить мала, щоб їх можна було вважати екситонами Ваньє-Мотта. <sup>[12, 13, 19]</sup>

На рисунку 1.4а показані лінійні спектри поглинання та випромінювання тонких плівок  $\text{MAPbI}_3$  при 300К та 170К відповідно. Внески екситону та континууму були відокремлені за допомогою моделі Елліота. Вчені помітили, що при більш низьких температурах екситонний внесок зростає в металогалогенних перовскітів. (детальніше зображено на рисунку 1.4b та рисунку 1.4c). <sup>[20]</sup>

На рисунку 1.3e було продемонстровано, що малоімовірно, що висока ефективна маса електрона разом із діркою з низькою ефективною масою в прямій забороненій зоні може призвести до зв'язаного стану з сильною енергією зв'язку, оскільки зменшена маса електронно-діркової пари призведе до зменшення в такому випадку. <sup>[19]</sup>

Розглядаючи ефект захоплення дірок вакансіями Ag, вчені дійшли висновку, що зв'язана дірка разом із електроном з високою ефективною масою може призвести до пов'язаного з дефектом екситона в прямій забороненій зоні. Тому високоенергетичне фотолюмінесцентне випромінювання, яке близьке до оптичного резонансу (рисунок 1.3d), було приписано радіаційній рекомбінації цих прямих зв'язаних екситонів через їх гігантську силу осцилятора. Це було підтверджено теоретичними розрахунками, в яких показали, що перший пік поглинання в  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  і  $\text{Cs}_2\text{In}_2\text{X}_6$  узгоджується зі зв'язаними екситонами. <sup>[20]</sup>

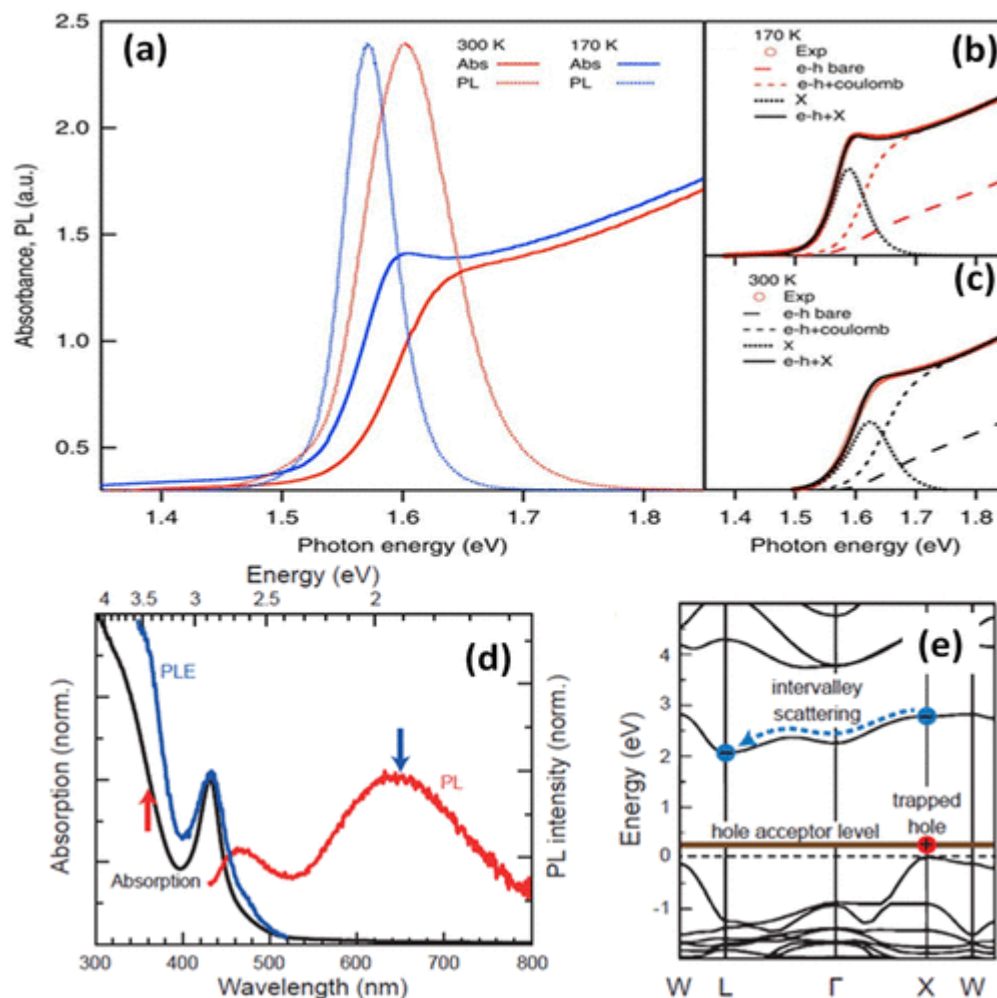


Рисунок 1.3. (а) Спектри поглинання (товста лінія) і фотолюмінесценції (тонка лінія) у плівках  $\text{MAPbI}_3$ , записані при 300 і 170 К. Застосування моделі Елліота до експериментальних спектрів поглинання при (b) 170 і (c) 300 К, якого виходить, що екситонний внесок посилюється при низькій температурі. (d) Спектри лінійного поглинання, фотолюмінесценції та збудження фотолюмінесценції (виявлені при 650 нм) нанокристалів подвійних перовскітів, диспергованих у толуолі. (e) Електронна зонна структура подвійного перовскіту  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ . Сині та червоні кола представляють електрон і захоплену дірку, де коричнева суцільна лінія вказує на рівень акцептора дірки. Зображення взято за посиланням [20].

Однією з найбільших переваг металогалогенних перовскітів є те, що окремі компоненти можуть легко бути замінені для налаштування ширини забороненої зони отриманого матеріалу (див. попередні розділи). Після першого звіту про нанокристали типу  $\text{MAPbBr}_3$ , які мали початок поглинання та випромінювання фотолюмінесценції близько 529 нм, було швидко показано, що модифікація складу металогалогенних перовскітів може змінити у нанокристал оптичні властивості у всьому видимому спектрі, як це спостерігалось раніше для об'ємні тонкі плівки перовскіту. Довжина хвилі випромінювання для нанокристалів  $\text{CsPbX}_3$  (з  $X = \text{Cl}, \text{Br}$  або  $\text{I}$ ) може бути зміщена від 410 нм ( $X = \text{Cl}$ ) до 512 нм ( $X = \text{Br}$ ) до 685 нм ( $X = \text{I}$ ), практично проходячи через усі значення між ними за допомогою змішаних галоїдних компонентів. Детальніше демонструють результати на рисунку 1.5. [21]

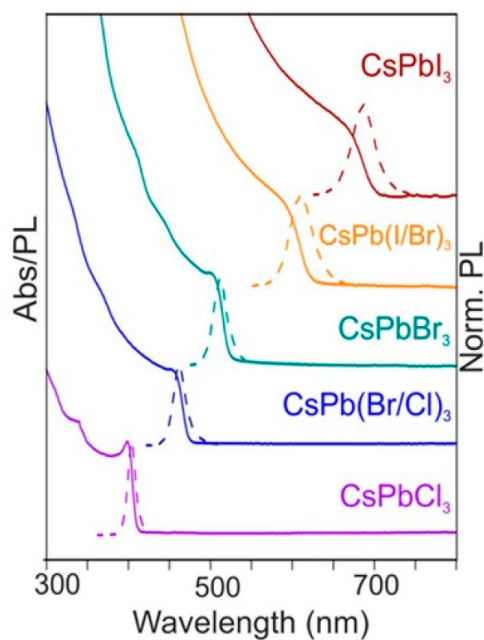


Рисунок 1.5. Налаштування забороненої зони нанокристалів типу  $\text{CsPbX}_3$  як функція вмісту галоїдів, як показано спектрами утворення фотолюмінесценції. Зображення взято за посиланням [21].

#### 1.4. Можливості сцинтиляційних використань нанокристалів

Одне з перспективних напрямків використання перовскітів є застосування їх в сонячній енергетиці. Єдиний вагомий недолік – крихкість перовскітів. У перовскітів є великі переваги перед кремнієвими пластинами сонячних панелей, бо перовскітні плівки виготовити легше і дешевше, ніж кремнієві, але перовскітні плівки не є стабільними протягом тривалого часу та не є сильно ефективними при перетворенні енергії сонячного світла. [22]

Активно перовскітних нанокристалів використовують в якості сцинтиляторів. Вони добре підходять для масового виробництва надчутливих рентгенівських детекторів і гнучких рентгенівських зображень великої площі. У порівнянні зі звичайними сцинтиляторами CsI:Tl, використання яких обмежується ризиком отруєння талієм, нанокристали перовскіту пропонують кілька видатних характеристик, включаючи відносно низьку токсичність, синтез розчину при низькій температурі, швидку реакцію сцинтиляції, а також високий квантовий вихід випромінювання.

Як приклад нанокристали перовскіту використовують в плоскопанельних рентгенівських детекторах, які обладнанні матрицями фотодіодів  $\alpha$ -Si (рисунок 1.6a, та рисунок 1.6b), система якої складається з сенсорної панелі тонкоплівкового транзистора, піксельної матриці  $\alpha$ -кремнієвих фотодіодів, тонкої плівки нанокристалів перовскіту CsPbBr<sub>3</sub> (товщиною близько 75 мкм) і захисне покриття з алюмінієвої фольги (40 мкм). Як показано на рисунку 1.6c, рентгенівський детектор на основі нанокристалів перовскіту показує функцію передачі модуляції 0,72 при просторовій роздільній здатності, яка набагато вище, ніж просторова роздільна здатність сцинтилятора CsI:Tl. [22, 23]

Цю високу просторову роздільну здатність можна пояснити тим, що розсіювання світла в тонкій плівці на основі наночастинок є нижчою у порівнянні

з комерційними плівками на основі сцинтилятора, виготовлений з товстої полікристалічної кераміки або довгих мікростовпчиків.

На відміну від сцинтиляторів CsI:Tl, які мають проблему люмінесценції після світіння (час загасання мерехтіння 1000 нс), нанокристали перовскіту мають дуже швидку реакцію (44,6 нс) на рентгенівське випромінювання, що робить їх ідеальними у процесі зображення для динамічного рентгенівського випромінювання в реальному часі. Як приклад, їх використовували у прототипі пристрою для зображення внутрішніх структур електронних схем і Apple iPhone за допомогою низької дози рентгенівського випромінювання 15 мкГр (дивитися рисунки 1.6d–f).

Хоча щодо походження сцинтиляції нанокристалів ще треба повністю ретельно дослідити, ці нанокристали перовскіту можуть мати значні перспективи для розвитку рентгенівського зондування та індустрії зображень. Проблем термічної та навколишньої нестабільності, які часто пов'язані з перовскітними матеріалами у фотоелектричних і світлодіодних системах, можна значною мірою уникнути за допомогою налаштувань рентгенівської сцинтиляції.

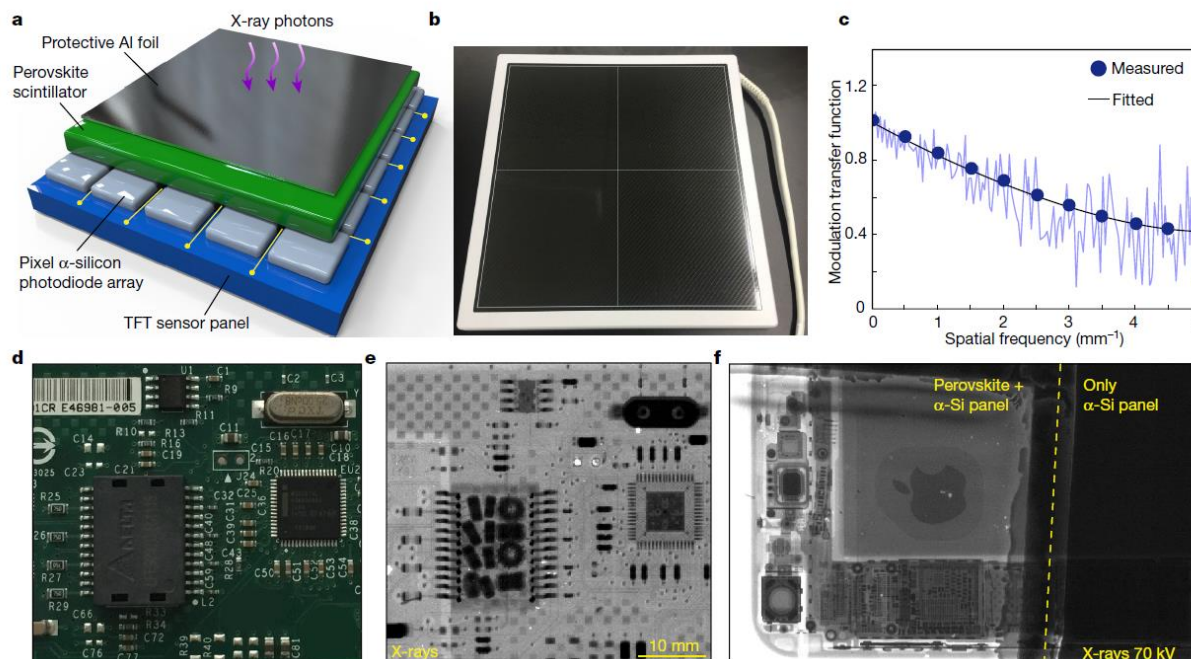


Рисунок 1.6. Прототип плоскпанельного детектора на основі нанокристалів перовскіту для цифрової радіографії. а) Багатошарова конструкція плоскпанельної рентгенівської системи візуалізації. б) Фотографія упакованого плоскпанельного детектора. в) Просторова роздільна здатність системи рентгенівської візуалізації, що характеризується функцією передачі модуляції при 15 мкГр рентгенівського опромінення. Сині кола та фіолетова лінія показують виміряні значення, а чорна лінія відповідає даним. д) е) Цифрова фотографія мережевої інтерфейсної карти (д) і відповідне рентгенівське зображення, отримане за допомогою плоскпанельного детектора (експозиція 70 кВ і 2,5 мГр · с<sup>-1</sup> протягом 6 мс) (е). ф) Порівняння рентгенівських зображень Apple iPhone, отриманих за допомогою перовскітного скінтилятора, нанесеного на панель фотодіода α-Si (ліворуч) і лише за допомогою фотодіода α-Si (праворуч). Зображення взято за посиланням [23].

## 2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЕРОВСКІТНИХ НАНОКРИСТАЛІВ

Для дослідження люмінесцентних властивостей перовскітних нанокристалів було використано спектрофлуориметр Lumina (ThermoScientific, США). Завдяки своїй здатності забезпечувати спектральну смугу пропускання 0,5нм даний спектрофлуориметр має чудову роздільну здатність, що дозволило отримати найдетальнішу інформацію про експериментальні зразки, які були використанні в даній роботі.



Рисунок 2.1. Спектрофлуориметр Lumina. Фото зроблено в лабораторії Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України.

Підвищена чутливість спектрофлуориметру Lumina дала можливість вимірювати стаціонарні спектри люмінесценції та збудження люмінесценції. Цей прилад має діапазон вимірювання 190–900 нм завдяки чутливому ФЕП R-928 (Hamamatsu, Японія) і двом монохроматорам з високою роздільною здатністю (з

фокусною відстанню 20 см і щілиною 0,5 нм); щілини монохроматору – зі змінною спектральною шириною (0,5 нм, 1,0 нм, 2,5 нм, 5,0 нм, 10 нм і 20 нм); у якості джерела світла – ксенонова лампа потужністю 150 Вт; є світлофільтри для відсікання смуги збудження і розсіювання (320, 435 і 530 нм).

Криві загасання люмінесценції вимірювалися за допомогою пікосекундного спектрофлуориметра Fluotime 200 (PicoQuant, Німеччина) з використанням пікосекундних лазерних модулів з довжинами хвиль випромінювання 379 нм, 439 нм і 531 нм. Для забезпечення високої якості аналізу випромінення шляхом відсікання збуджуючого світла використовувалися фільтри HQ460LP та HQ560LP (Chroma, США). Апаратна функція вимірювального комплексу складала 100 пс. Оптична система Fluotime 200 базується на стандартній L-геометрії. Гістограму апаратної функції (IRF) було визначено за допомогою нелюмінесцентного розчину, що розсіює, Ludox. Для визначення часів загасання люмінесценції проводилася деконволюція кривих загасання з IRF з використанням програмного забезпечення FluoFit (PicoQuant, Німеччина).



Рисунок 2.2. Спектрофлуориметр Fluotime 200. Фото зроблено в лабораторії Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ, ЇХ АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ

В Інституті сцинтиляційних матеріалів НАН України були синтезовані нанокристали перовскітів різного складу, а саме  $\text{CsPbBr}_3$ ,  $\text{CsPbBr}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CsPbBrCl}_2$  та  $\text{CsPbCl}_3$  (рисунок 3.1). Синтез проводився за LARP-технологією, але відрізнявся від попередньо розроблених методів [24,25] використанням диметилсульфоксиду (ДМСО) як полярного розчинника.

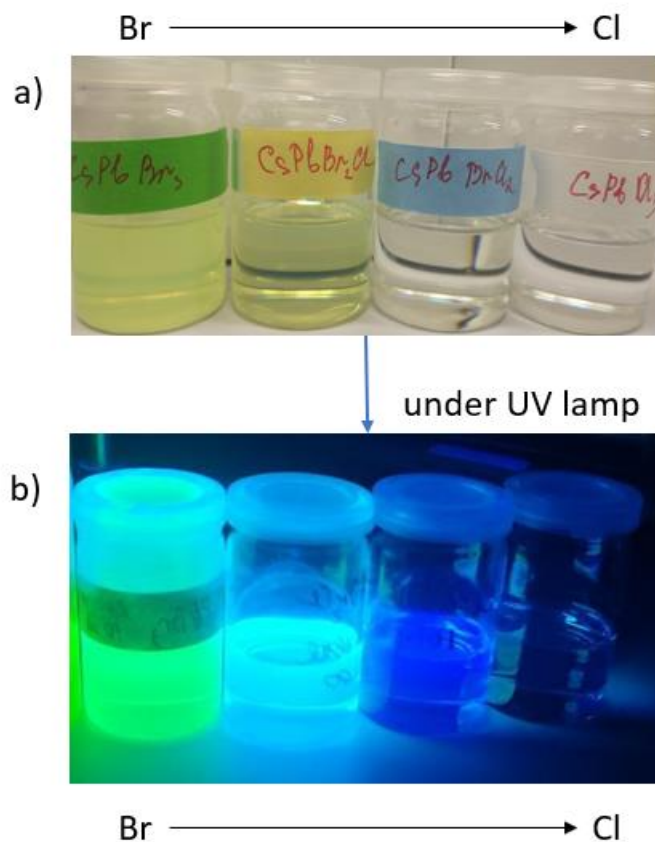


Рисунок 3.1. а) Фотографія розчинів перовскітних нанокристалів  $\text{CsPbBr}_3$ ,  $\text{CsPbBr}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CsPbBrCl}_2$  та  $\text{CsPbCl}_3$ . б) Фотографія розчинів цих же перовскітних нанокристалів під дією ультрафіолетового випромінювання з демонстрацією їх властивостей фотолюмінесценції. Фотографії взяті з фотоархіву Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України.

Завдяки співробітництву з дослідницькою групою з Швейцарського міжгалузевого науково-дослідного інституту розвитку матеріалознавства і технологій (EMPA), було отримано зображення синтезованих нанокристалів з використанням трансмісійної електронної мікроскопії з високою роздільною здатністю (рисунок 3.2).

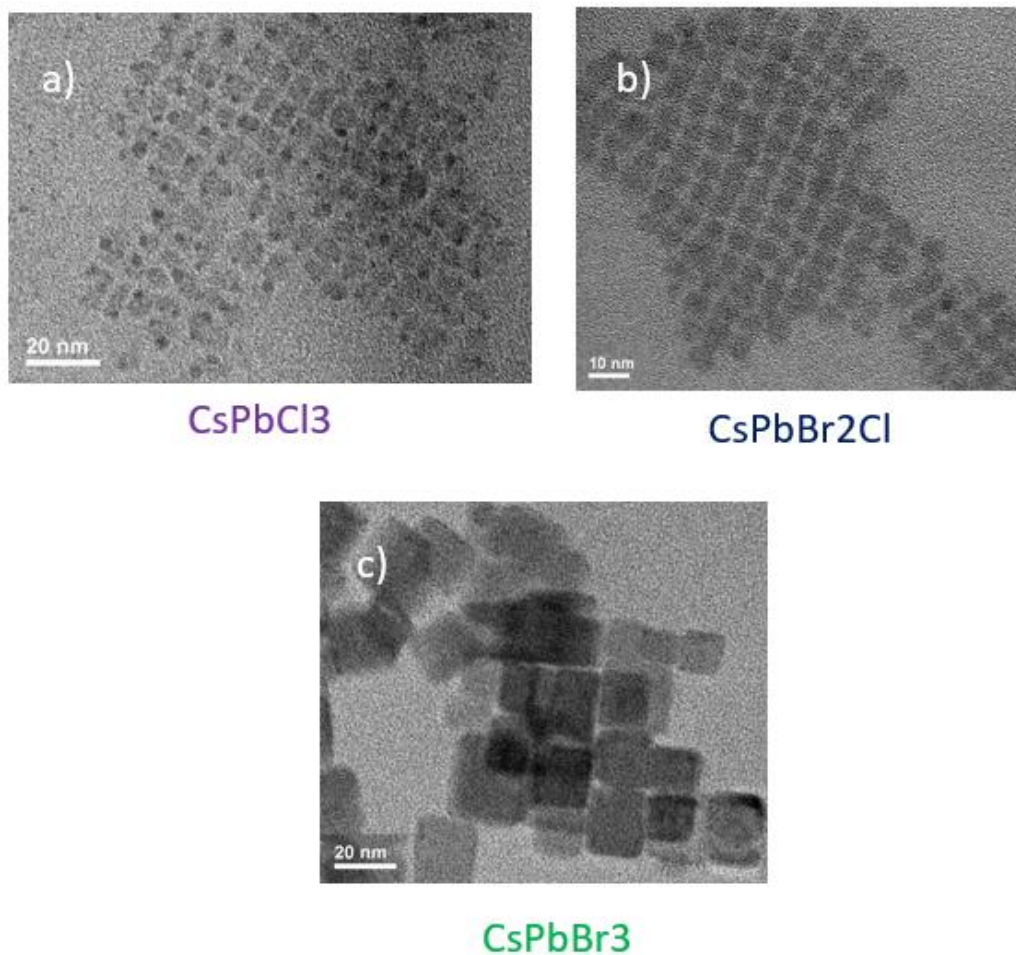


Рисунок 3.2. Зображення трансмісійної електронної мікроскопії нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub> (a), CsPbBr<sub>2</sub>Cl (b), CsPbBr<sub>3</sub> (c). Фотографії взяті з фотоархіву Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України.

Аналіз даних зображень показав, що нанокристали мають кубічну форму, при цьому розміри нанокристалів  $\text{CsPbCl}_3$  становить близько 7-9 нм, нанокристалів  $\text{CsPbBr}_2\text{Cl}$  – 5-7 нм, нанокристалів  $\text{CsPbBr}_3$  – 16-22 нм.

Для подальшого дослідження нанокристали були введені до матриць на основі полістиролу (ПС) та поліметилметакрилату (ПММА). Отримані твердотільні зразки використовувалися для дослідження спектрів люмінесценції та кривих загасання люмінесценції (рисунок 3.3).

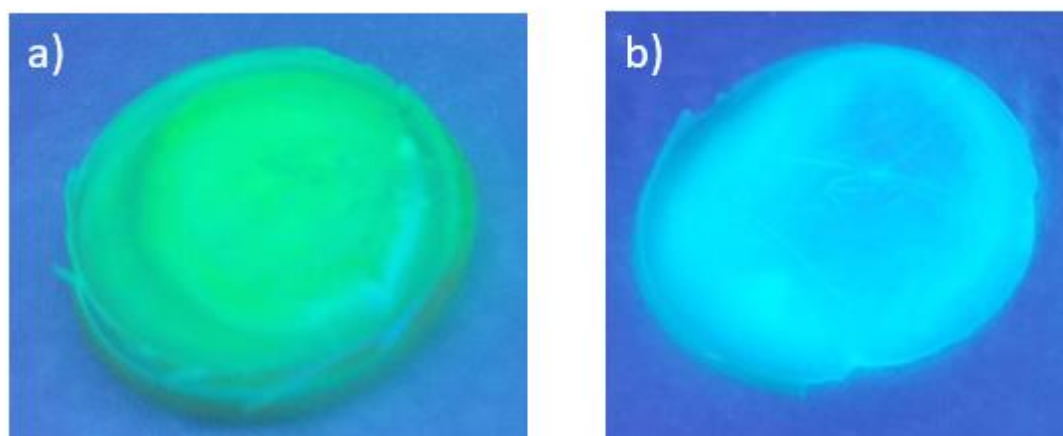


Рисунок 3.3. Зображення зразків нанокристалів  $\text{CsPbBr}_3$  (a) and  $\text{CsPbBr}_2\text{Cl}$  (b) у матриці ПММА під дією ультрафіолетового випромінювання. Фотографії взяті з фотоархіву Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України.

Як можна побачити з люмінесцентних зображень, нанокристали достатньо рівномірно розподілені у матрицях, даючи достатньо однорідне люмінесцентне забарвлення (рисунок 3.3).

Далі були зареєстровані спектри люмінесценції нанокристалів, введених до ПС (рисунок 3.4).

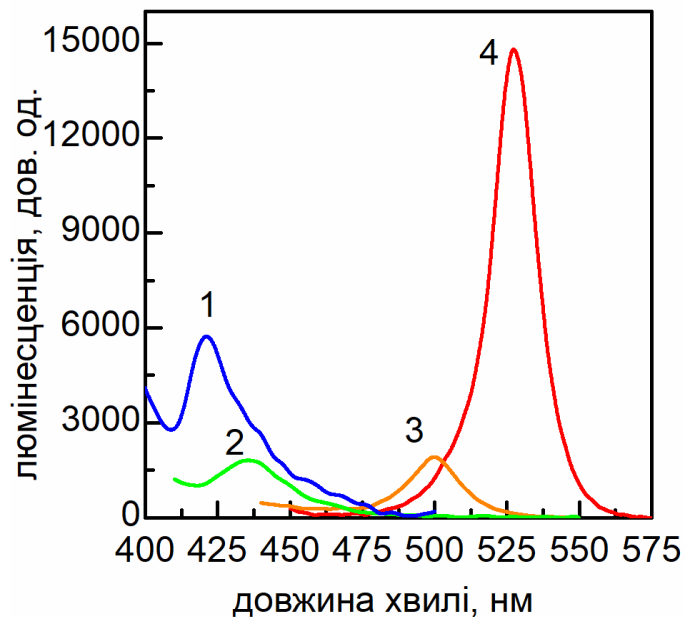


Рисунок 3.4. Спектри люмінесценції ( $\lambda_{36} = 375$  нм) нанокристалів  $\text{CsPbCl}_3$  (1),  $\text{CsPbBrCl}_2$  (2),  $\text{CsPbBr}_2\text{Cl}$  (3),  $\text{CsPbBr}_3$  (4), уведених до матриці полістиролу.

Зі спектрів люмінесценції видно, що найінтенсивніша люмінесценція спостерігається для нанокристалів  $\text{CsPbBr}_3$  ( $\lambda_{\text{макс}} = 527$  нм). Апроксимація їх смуги гаусівським контуром дала ширину смуги FWHM (повна ширина на напіввисоті) =  $620 \text{ см}^{-1}$ , що є достатньо малим значенням, яке свідчить про «гарні» екситонні властивості таких нанокристалів. Але разом із тим необхідно відмітити несиметричність даної смуги і наявність короткохвильового плеча з  $\lambda_{\text{плеча}} \sim 503$  нм. Оскільки при синтезі цих нанокристалів не використовувалися інші аніони, а саме  $\text{Cl}^-$ , то можна припустити певне розкладання нанокристалів як причину появи такого плеча.<sup>[6]</sup>

Смуги люмінесценції змішаних нанокристалів  $\text{CsPbBr}_2\text{Cl}$  ( $\lambda_{\text{макс}} = 500$  нм) та  $\text{CsPbBrCl}_2$  ( $\lambda_{\text{макс}} = 436$  нм) виявляють набагато меншу інтенсивність (рисунок 3.4). Вони виявляють більшу ширину смуг FWHM ( $\text{CsPbBr}_2\text{Cl}$ ) =  $720 \text{ см}^{-1}$  і FWHM ( $\text{CsPbBrCl}_2$ ) =  $1530 \text{ см}^{-1}$ , особливо нанокристали складу  $\text{CsPbBrCl}_2$ . Можна

припустити, що у цьому випадку в процесі синтезу утворилися також нанокристали відмінного складу, наприклад  $\text{CsPbCl}_3$ , смуга люмінесценції яких близько розташована до смуги люмінесценції  $\text{CsPbBrCl}_2$  (рисунок 3.4). Смуга «чистих» нанокристалів  $\text{CsPbCl}_3$  ( $\lambda_{\text{макс}} = 420$  нм) є другою за інтенсивністю смугою для даних зразків, хоча і більш ніж у два рази менша за інтенсивністю у порівнянні зі смугою  $\text{CsPbBr}_3$  (рисунок 3.4). Вона може бути апроксимованою гаусівським контуром з  $\text{FWHM} = 820 \text{ см}^{-1}$ , але вочевидь має додаткові смуги, у тому числі в УФ області (не показано), які свідчать про складний характер даних наночастинок і їх неоднорідність, як за складом, так і за розмірами, а можливо і за дефектною структурою. Особливості синтезованих нанокристалів  $\text{CsPbCl}_3$ , у тому числі при їх введенні до полімерних матриць потребують подальших досліджень і виходять за рамки даної кваліфікаційної роботи.

Далі було отримано криві загасання люмінесценції нанокристалів різного складу, введених до матриці полістиролу (рисунок 3.5). Всі вони виявилися немоноекспоненційними і були апроксимовані сумою трьох експонент. Для спрощення опису і порівняння результатів, у подальшому будемо використовувати середній час життя з усередненням за амплітудами апроксимаційних експонент, як показник часу життя різних нанокристалів.

Як і очікувалося, найбільший час життя екситонних збуджень демонструють нанокристали  $\text{CsPbBr}_3$ :  $\tau_{\text{сер}} \sim 12,9$  нс (рисунок 3.5).<sup>[6,24,25]</sup> Зміна аніонного складу нанокристалів з бромідного до хлоридного приводить до суттєвого скорочення часу життя:  $\tau_{\text{сер}}(\text{CsPbBr}_2\text{Cl}) \sim 10$  нс,  $\tau_{\text{сер}}(\text{CsPbBrCl}_2) \sim 3,35$  нс і  $\tau_{\text{сер}}(\text{CsPbCl}_3) \sim 0,25$  нс. Якщо порівняти ці дані із даними, отриманими раніше для нанокристалів, синтезованих з використанням толуолу і введених до ПММА, а саме  $\tau_{\text{сер}}(\text{CsPbBr}_3) \sim 0,67$  нс,  $\tau_{\text{сер}}(\text{CsPbBrCl}_2) \sim 0,23$  нс і  $\tau_{\text{сер}}(\text{CsPbCl}_3) \sim 0,1$  нс,

видно, що нанокристали, отримані новим методом, виявляють набагато більший час життя. [24]

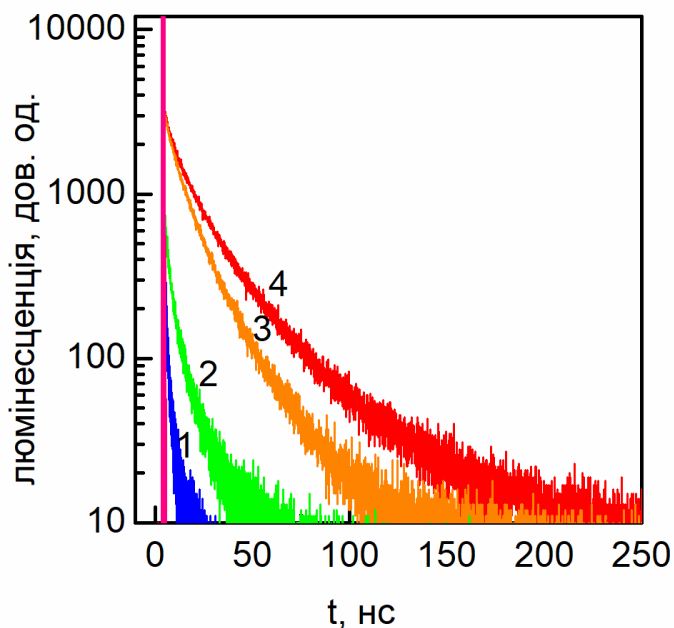


Рисунок 3.5. Криві загасання люмінесценції ( $\lambda_{36} = 379$  нм) нанокристалів  $\text{CsPbCl}_3$  (1),  $\text{CsPbBrCl}_2$  (2),  $\text{CsPbBr}_2\text{Cl}$  (3),  $\text{CsPbBr}_3$  (4) в матриці полістиролу.

З іншого боку, інтенсивність люмінесценції нанокристалів, синтезованих новим методом, набагато більша у порівнянні із раніше отриманими перовскітними нанокристалом. [24] Таким чином, на даному етапі досліджень важко однозначно зробити висновок про переваги чи недоліки різних методів отримання нанокристалів і необхідні подальші дослідження.

Для нанокристалів, які були введені до матриці ПММА було проведено аналогічні дослідження (рисунок 3.6 і 3.7). Нанокристали  $\text{CsPbBr}_3$  у ПММА демонструють, як і у ПС, найінтенсивнішу смугу люмінесценції ( $\lambda_{\text{макс}} = 520$  нм,  $\text{FWHM} = 770 \text{ см}^{-1}$ ). Вона дещо зсунута у короткохвильову область відносно смуги у ПС і демонструє дещо ширшу смугу. Але, на відміну від смуги у ПС, у ПММА

смуга люмінесценції нанокристалів  $\text{CsPbBr}_3$  досить симетрична, що вказує на більш однорідне розподілення нанокристалів і їх більшу стабільність.

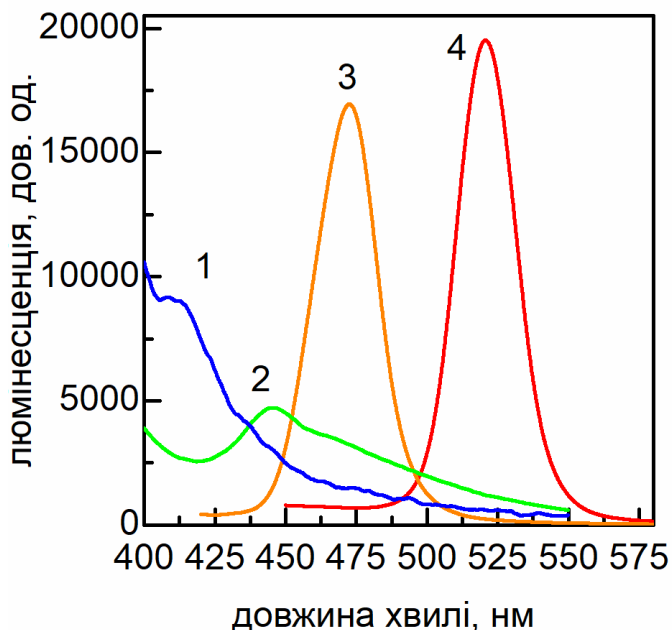


Рисунок 3.6. Спектри люмінесценції ( $\lambda_{36} = 375$  нм) нанокристалів  $\text{CsPbCl}_3$  (1),  $\text{CsPbBrCl}_2$  (2),  $\text{CsPbBr}_2\text{Cl}$  (3),  $\text{CsPbBr}_3$  (4), уведених до ПММА.

Нанокристали складу  $\text{CsPbBr}_2\text{Cl}$  демонструють також інтенсивну і симетричну смугу люмінесценції ( $\lambda_{\text{макс}} = 473$  нм,  $\text{FWHM} = 1020$   $\text{cm}^{-1}$ ) (рисунок 3.6). Аналогічно  $\text{CsPbBr}_3$ , смуга люмінесценції  $\text{CsPbBr}_2\text{Cl}$  зсунута у короткохвильову область і уширена в ПММА (рисунок 3.6) у порівнянні з ПС (рисунок 3.4). Такі зміни можна приписати впливу полімерної матриці на оптичні властивості нанокристалів. З іншого боку, інтенсивність люмінесценції  $\text{CsPbBr}_2\text{Cl}$  у ПММА (рисунок 3.6) набагато вища за інтенсивність люмінесценції у ПС (рисунок 3.4). Нанокристали складу  $\text{CsPbBrCl}_2$  виявляють дуже широку

смугу люмінесценції з малою інтенсивністю ( $\lambda_{\text{макс}} = 445$  нм,  $\text{FWHM} = 1165$  см<sup>-1</sup>) (рисунок 3.6). При цьому, для коректної апроксимації цієї смуги необхідно враховувати наявність другої смуги ( $\lambda_{\text{макс}} = 472$  нм), яка подібна до смуги CsPbBr<sub>2</sub>Cl, а також короткохвильового внеску, схожого на внесок до смуги CsPbCl<sub>3</sub>. Можна припустити, що у цьому випадку ми маємо справу з неоднорідністю складу нанокристалів у полімерній матриці і наявністю суміші нанокристалів CsPbBrCl<sub>2</sub>, CsPbBr<sub>2</sub>Cl і CsPbCl<sub>3</sub>. На відміну від нанокристалів складу CsPbBr<sub>3</sub> і CsPbBr<sub>2</sub>Cl, нанокристали CsPbBrCl<sub>2</sub> у ПММА виявляють більш вузьку і зсунуту у довгохвильову область смугу люмінесценції (рисунок 3.6), ніж у ПС (рисунок 3.4). При цьому, інтенсивності люмінесценції дуже малі і подібні у обох полімерах. Це підтверджує гіпотезу щодо нестабільності нанокристалів даного складу у полімерних матрицях.

Наостанок, нанокристали CsPbCl<sub>3</sub> у ПММА виявляють схожу за інтенсивністю смугу люмінесценції ( $\lambda_{\text{макс}} = 415$  нм,  $\text{FWHM} = 930$  см<sup>-1</sup>), яка виявляє ще більший внесок УФ люмінесценції невизначеної на даний час природи (рисунок 3.6). Як і у випадку нанокристалів складу CsPbBr<sub>3</sub> і CsPbBr<sub>2</sub>Cl, нанокристали CsPbCl<sub>3</sub> у ПММА (рисунок 3.6) виявляють зсунуту у короткохвильову області і більш широкую люмінесценцію, ніж у ПС (рисунок 3.4), що можна віднести до впливу складу полімеру.

Криві загасання люмінесценції нанокристалів у ПММА (рисунок 3.7) виявилися схожими на такі у ПС (рисунок 3.5). Середні часи життя виявилися такими:  $\tau_{\text{сер}}(\text{CsPbBr}_3) \sim 13,15$  нс,  $\tau_{\text{сер}}(\text{CsPbBr}_2\text{Cl}) \sim 2,9$  нс,  $\tau_{\text{сер}}(\text{CsPbBrCl}_2) \sim 1,1$  нс і  $\tau_{\text{сер}}(\text{CsPbCl}_3) \sim 0,35$  нс. Видно, що якщо часи життя для «чистих» нанокристалів CsPbBr<sub>3</sub> і CsPbCl<sub>3</sub> у ПММА виявилися трохи довшими, но в цілому подібними до ПС. Але змішані кристали CsPbBr<sub>2</sub>Cl і CsPbBrCl<sub>2</sub> виявили набагато коротші часи життя у ПММА (рисунок 3.7), ніж у ПС (рисунок 3.5).

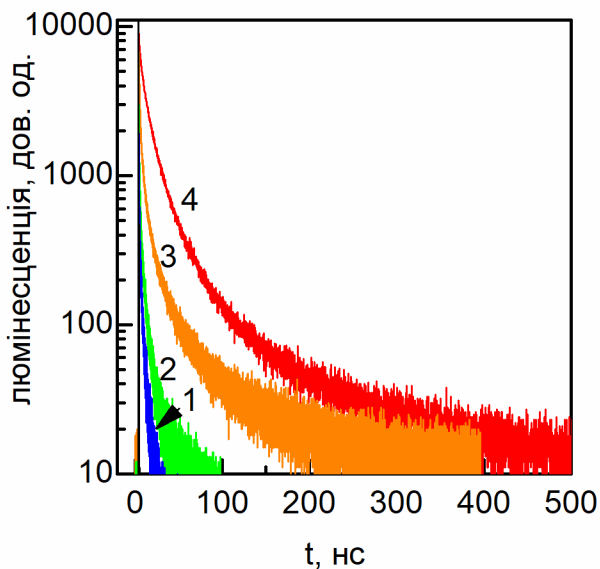


Рисунок 3.7. Криві загасання люмінесценції ( $\lambda_{36} = 379$  нм) нанокристалів  $\text{CsPbCl}_3$  (1),  $\text{CsPbBrCl}_2$  (2),  $\text{CsPbBr}_2\text{Cl}$  (3),  $\text{CsPbBr}_3$  (4) у ПММА.

З огляду на необхідність отримання перовскітних нанокристалів, уведених до полімерної матриці, з найбільш інтенсивною люмінесценцією, вузькою смугою і коротким часом життя, можна вважати, що нанокристали складу  $\text{CsPbBr}_2\text{Cl}$ , введені до ПММА, є найперспективнішими для подальших досліджень.

## ВИСНОВКИ

У процесі дослідження впливу полімерного середовища на оптичні властивості перовскітних нанокристалів різного складу було проаналізовано люмінесцентні характеристики нанокристалів  $\text{CsPbCl}_3$ ,  $\text{CsPbBrCl}_2$ ,  $\text{CsPbBr}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CsPbBr}_3$ , синтезованих новим методом із використанням ДМСО і введених до полістирольних та поліметилметакрилатних матриць. Було показано, що склад полімерної матриці впливає на положення максимуму та ширину смуги люмінесценції нанокристалів. Було встановлено, що хлоридні та змішані нанокристали можуть виявляти неоднорідний склад та складну природу центрів люмінесценції в обох типах полімерних матриць, що використалися у дослідженні. З точки зору отримання матеріалу з найбільшою люмінесценцією та коротшим часом життя, найперспективнішими для подальших досліджень визначено нанокристали складу  $\text{CsPbBr}_2\text{Cl}$ , введені до ПММА, які демонструють інтенсивну і симетричну смугу люмінесценції з максимумом 473 нм, шириною  $1020 \text{ cm}^{-1}$  і середнім часом життя 2,9 нс.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Wells, H. L. Über die Cäsium- und Kalium-Bleihalogenide. Zeitschrift für anorganische Chemie 1893, 3, 195– 210.
2. Weber, D. Das Perowskitesystem  $\text{CH}_3\text{NH}_3[\text{PbSn}_{1-n}\text{X}_3]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) / The Perovskite System  $\text{CH}_3\text{NH}_3[\text{Pb}_n\text{Sn}_{1-n}\text{X}_3]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci. 1979, 34, 939– 941.
3. Weber, D.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ , ein Pb(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur /  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ , a Pb(II)-System with Cubic Perovskite Structure. Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci. 1978, 33, 1443– 1445.
4. Mitzi, D. B.; Chondroudis, K.; Kagan, C. R. Organic-Inorganic Electronics. IBM J. Res. Dev. 2001, 45, 29– 45.
5. Mitzi, D. B.; Feild, C. A.; Harrison, W. T. A.; Guloy, A. M. Conducting Tin Halides with a Layered Organic-Based Perovskite Structure. Nature 1994, 369, 467– 469.
6. State of the Art and Prospects for Halide Perovskite Nanocrystals. ACS Nano, June 2021. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c08903>
7. Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 6050–6051.
8. Chung, I.; Lee, B.; He, J. Q.; Chang, R. P. H.; Kanatzidis, M. G. All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency. Nature 2012, 485, 486–489.
9. Rainò, G.; Nedelcu, G.; Protesescu, L.; Bodnarchuk, M. I.; Kovalenko, M. V.; Mahrt, R. F.; Stöferle, T. Single Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals at Low Temperature: Fast Single- Photon Emission, Reduced Blinking, and Exciton Fine Structure. ACS Nano 2016, 10 (2), 2485–2490.

10. Synthesis of Perovskite Nanocrystals and Their Photon-Emission Application in Conjunction With Liquid Crystals. *Frontiers in Chemistry*, July 2020, Volume 8 - 2020. DOI: <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00574>
11. Wang, H. C.; Bao, Z.; Tsai, H. Y.; Tang, A. C.; Liu, R. S. Perovskite Quantum Dots and Their Application in Light-Emitting Diodes. *Small* 2018, 14, 1702433.
12. Protesescu, L.; Yakunin, S.; Bodnarchuk, M. I.; Krieg, F.; Caputo, R.; Hendon, C. H.; Yang, R. X.; Walsh, A.; Kovalenko, M. V. Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites ( $\text{CsPbX}_3$ , X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. *Nano Lett.* 2015, 15, 3692–3696.
13. Optical Properties of Metal Oxide-Based Perovskite Structures. September 2023. DOI: [http://dx.doi.org/10.1007/978-981-99-5640-1\\_3](http://dx.doi.org/10.1007/978-981-99-5640-1_3)
14. Stranks, S. D.; Eperon, G. E.; Grancini, G.; Menelaou, C.; Alcocer, M. J.; Leijtens, T.; Herz, L. M.; Petrozza, A.; Snaith, H. J. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber. *Science* 2013, 342, 341– 344, DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1243982>
15. Sichert, J. A.; Tong, Y.; Mutz, N.; Vollmer, M.; Fischer, S.; Milowska, K. Z.; García Cortadella, R.; Nickel, B.; Cardenas-Daw, C.; Stolarczyk, J. K.; Urban, A. S.; Feldmann, J. Quantum Size Effect in Organometal Halide Perovskite Nanoplatelets. *Nano Lett.* 2015, 15, 6521– 6527, DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02985>
16. Wu, Y.; Li, X.; Zeng, H. Highly Luminescent and Stable Halide Perovskite Nanocrystals. *ACS Energy Lett.* 2019, 4, 673– 681, DOI: <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b02100>
17. Becker, M. A.; Vaxenburg, R.; Nedelcu, G.; Sercel, P. C.; Shabaev, A.; Mehl, M. J.; Michopoulos, J. G.; Lambrakos, S. G.; Bernstein, N.; Lyons, J. L.; Stöferle, T.; Mahrt, R. F.; Kovalenko, M. V.; Norris, D. J.; Rainò, G.; Efros, A. L. Bright Triplet Excitons in Caesium Lead Halide Perovskites. *Nature* 2018, 553, 189– 193.

18. Butler, K. T.; Frost, J. M.; Walsh, A. Band Alignment of the Hybrid Halide Perovskites  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . *Mater. Horiz.* 2015, 2, 228–231.
19. Kumawat, N. K.; Dey, A.; Kumar, A.; Gopinathan, S. P.; Narasimhan, K. L.; Kabra, D. Band Gap Tuning of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$  Hybrid Perovskite for Blue Electroluminescence. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 13119–13124, DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b02159>
20. Zhang, Y.; Thomas, C. J.; Guillaussier, A.; Smilgies, D.-M.; Korgel, B. A. Thermal Phase Transitions in Superlattice Assemblies of Cuboidal  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Nanocrystals Followed by Grazing Incidence X-ray Scattering. *J. Phys. Chem. C* 2019, 123, 17555–17565.
21. Protesescu, L.; Yakunin, S.; Bodnarchuk, M. I.; Krieg, F.; Caputo, R.; Hendon, C. H.; Yang, R. X.; Walsh, A.; Kovalenko, M. V. Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites ( $\text{CsPbX}_3$ , X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. *Nano Lett.* 2015, 15, 3692–3696.
22. Weber, M. J. Inorganic scintillators: today and tomorrow. *J. Lumin.* 100, 35–45 (2002).
23. Chen, Q., Wu, J., Ou, X. et al. All-inorganic perovskite nanocrystal scintillators. *Nature* 561, 88–93 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0451-1>
24. Comparison of luminescent properties of halide perovskite nanocrystals in solutions and polymer films / T.V. Skrypnyk, I.I. Bespalova, I.I. Grankina, O.G. Viagin, S.L. Yefimova, A.V. Sorokin // *Funct. Mater.* – 2022. – v. 29, № 4. – P. 481-487. <https://doi.org/10.15407/fm29.04.481>
25. Scintillation properties of composite films based on  $\text{CsPbBr}_3$  nanocrystals embedded in PMMA / T. Skrypnyk, O. Viahin, I. Bespalova, O. Zelenskaya, V. Tarasov, V. Alekseev, S. Yefimova, O. Sorokin // *Radiation Measurements.* – 2023. – v. 169. – P. 107028 (7 pp.) <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2023.107028>